

TRIMERIZING CATALYST FOR ETHYLENE AND TRIMERIZING METHOD FOR ETHYLENE USING THE SAME

Publication number: JP2001149788

Publication date: 2001-06-05

Inventor: MURAKITA YOSHIYUKI; YAMAMOTO TOSHIHIDE;
OKADA HISANORI; YOSHIDA OSAMU

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- International: B01J31/22; C07B61/00; C07C2/34; C07C11/107;
C08F4/639; C08F4/6392; C08F4/69; C08F4/69;
B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00;
C08F4/00; C08F4/00; (IPC1-7): C08F4/69; B01J31/22;
C07B61/00; C07C2/34; C07C11/107

- European:

Application number: JP19990339889 19991130

Priority number(s): JP19990339889 19991130

Report a data error here

Abstract of JP2001149788

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture 1-hexene from ethylene efficiently and at high selectivity. **SOLUTION:** The catalyst composed of a transition metal complex in which a ligand consisting of a benzene ring substituted with an amino group is coordinated and an alkyl metal compound is used.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-149788

(P2001-149788A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4 G 0 6 9
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	4 H 0 0 6
C 0 7 C 2/34		C 0 7 C 2/34	4 H 0 3 9
	11/107		4 J 0 2 8
// C 0 8 F 4/69		C 0 8 F 4/69	
		審査請求 未請求 前求項の数 8 O L (全 14 頁)	

(21) 出願番号 特願平11-339889

(22) 出願日 平成11年11月30日 (1999. 11. 30)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 村北 栄之

三重県四日市市別名3丁目4-1

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3丁目5-1

(72) 発明者 岡田 久則

三重県四日市市垂坂386-1

(72) 発明者 吉田 純

三重県桑名市新四方5-304

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物からなる触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物からなるエチレンの三量化触媒。

【請求項2】請求項1に記載の触媒に、さらに、三級芳香族アミン化合物及び/または置換含有複素環式化合物を含むことを特徴とするエチレンの三量化触媒。

【請求項3】アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子が配位した遷移金属錯体が、下記一般式(1) $AM(CO)_pB_{3-n}$ (1)

(式中、Aはアミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子であり、Mは3～10族の遷移金属である。nは0～3の整数であり、Bは水素、ハロゲン原子、アレーン配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配位子、アミド基、イミド基、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ニトロシル配位子、ホスフィン配位子、ホスファイト配位子、ホスフィンオキシド配位子、エーテル配位子、スルフィド配位子、スルホン配位子及びスルホオキシド配位子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される請求項1又は2に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項4】アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子が下記一般式(2)

【化1】



(式中、NR₂はアミノ基を示す。ここでRはそれぞれ同一または独立して水素、炭素数1～10を持つアルキル基、炭素数1～10を持つアルケニル基、炭素数1～10を持つアルキニル基、ハロゲン原子、炭素数6～10を持つアリール基からなり、かつ、Rが水素、ハロゲン原子以外の時、Rは互いに連結し、環を形成してもよい。またZ₁～Z₅はそれぞれ同一または独立して水素、アミノ基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上を表す。ここでZ₁～Z₅のいずれかがアミノ基(NR₂)の場合、Rは上述のアミノ基の群から選ばれるものとする。)で表される請求項1～3のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項5】アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子がfacialに配位した遷移金属錯体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項6】アルキル金属化合物が、下記一般式(3) $R'_pM'X_q$ (3)

(式中、pは0< p ≤ 3であり、qは0 ≤ q < 3であり、しかもp+qは1～3である。M'はリチウム、マグネシウム、亜鉛、銅またはアルミニウムを表し、

R'は炭素数1～10を持つアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【請求項8】光を照射させながらエチレンの三量化を行うことを特徴とする請求項7に記載のエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから高選択的に製造するエチレンの三量化触媒、及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、例えば、特開昭62-265237号公報には、クロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド及びドナー配位子からなる触媒系が開示されている。特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハライドからなる触媒系が、また特開平8-59732号公報には、クロム化合物、金属アルキル化合物及び酸アミドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】また、特開平6-298673号公報には、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アリン及び/またはスチピンとの配位錯体とアルミノキサンからなる触媒が開示されている。さらに、特開平10-7712号公報には、特定の炭素配位子が配位したクロムの塩素錯体とアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には、環状ポリアミンまたはヒドロリス(ビザリル)ポレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生する欠点がある。また、触媒の構成成分であるポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド(アルミノキサンとも称する)は、アルキルアルミニウムと水とを反応させて得られる重合体であるため、一定の品質を有するポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドの合成が難しい。そのため、エチレンの三量化

反応においても再現性のよい反応を行うことができないという問題があった。

【0005】特開平6-239920号公報に記載の方法は、ポリエチレンの副生成が少なく、この点ではかなり改善している。しかし、触媒の構成成分であるピロール含有化合物は、空気に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい。従って、取り扱いが難しいばかりか、反応終了後には着色成分を除去するための処理または新たな装置を必要とする等、工業的な触媒としては十分なものではなかった。また、特開平8-59732号公報に記載の方法では、触媒の構成成分である酸アミドまたはイミド化合物の中で活性を得るには、ある特定のイミド化合物、即ちマレイミドを用いる必要がある。マレイミドは溶解性が低いため触媒調製が煩雑であり、しかも、マレイミドは入手が難しいばかりか高価であり、経済性の面においても問題がある。

【0006】一方、特開平6-298673号公報に記載の方法では、再現性よく合成することのできないアルミノキサンを用いなければいけないという問題があった。また、特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題があった。さらに、特開平10-231317号公報に記載の方法は、1-ヘキセンよりもポリエチレンの生成が多量に欠点があった。

【0007】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はLDPPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから高選択的に製造し、しかも取り扱いの容易なエチレンの三量体触媒、及びそれを用いたエチレンの三量体方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定の遷移金属錯体とアルキル金属化合物からなるエチレンの三量体触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いて高選択的に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち本発明は、アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物からなるエチレンの三量体触媒及びそれを用いたエチレンの三量体方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0011】本発明においては、エチレンの三量体触媒を構成する一成分として、アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子が配位した遷移金属錯体を用いられる。具体例を挙げると、下記一般式(1)



(式中、Aはアミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子である。Mは3〜10族の遷移金属であり、nは0〜3の整数であり、Bは酸素、ハロゲン原子、アレーン配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配位子、アミド基、イミド基、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ニトロシル配位子、ホスフィン配位子、ホスファイト配位子、ホスフィンオキシド配位子、エーテル配位子、スルフィド配位子、スルホン配位子及びスルホンオキシド配位子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される構造を有する、アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子が配位した遷移金属錯体を用いられる。

【0012】ここで、遷移金属錯体に配位させる、アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子は特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(2)

【0013】

【化2】



【0014】(式中、NR₂はアミノ基を示す。ここでRはそれぞれ同一または独立して水素、炭素数1〜10を持つアルキル基、炭素数1〜10を持つアルケニル基、炭素数1〜10を持つアルキル基、ハロゲン原子、炭素数6〜10を持つアリール基からなり、かつ、Rが水素、ハロゲン原子以外の時、Rは互いに連結し、環を形成してもよい。またZ₁〜Z₆はそれぞれ同一または独立して水素、アミノ基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上を表す。ここでZ₁〜Z₆のいずれかがアミノ基(NR₂)の場合、Rは上述のアミノ基の群から選ばれるものとする。)で示されるものが好適な配位子として挙げられる。Rが炭素数1〜10を持つアルキル基としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。炭素数1〜10を持つアルケニル基としては特に限定されるものではないが、例えば、エチニル基、1-プロペニル基、または、2-プロペニル基などが挙げられる。炭素数1〜10を持つアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチル基、1-プロピニル基または2-プロピニル基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などが挙げられる。炭素数6〜10を持つアリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基、トリル基またはナフチル基等が挙げられる。また、Rが互いに連結して環を形成する場合としては、ヒロジニル基、ビヒロジニル基などが挙げられる。

【0015】上記一般式(1)で示されるアミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子の具体的な例は、特に限定されるものではないが、Rが炭素数1~10を持つアルキル基としては、1, 3, 5-トリス(ジメチルアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジエチルアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジプロピルアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジ-2-プロピルアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジ-2-ブチルアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジ-4-ヒドロキシベンゼン)などが挙げられる。Rが炭素数1~10を持つアルケニル基としては特に限定されるものではないが、1, 3, 5-トリス(ジエチルアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジ-2-プロピルアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジ-2-ブチルアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジ-4-ヒドロキシベンゼン)などが挙げられる。Rがハロゲン原子としては1, 3, 5-トリス(ジクロロアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジプロモアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジイodoアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジ-4-トリルアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジ-4-トルアミノ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ジ-4-クロルアミノ)ベンゼンなどが挙げられる。またRが互いに連結し、環を形成する場合としては、1, 3, 5-トリヒロジノベンゼン、1, 3, 5-トリヒペリジノベンゼン、1, 3-ジヒペリジノ-5-ヒロジノベンゼンなどが挙げられる。

【0016】ここで上記一般式(1)のMにおいて、3~10属の遷移金属としては、特に限定されるものではないが、好ましくは、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、マンガン、レニウム、鉄、ルテチウム、コバルト、ロジウム、ニッケルなどが挙げられる。その中で特に好ましくはチタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケルが挙げられる。

【0017】ここで上記一般式(1)のBにおいて、ハロゲン原子としては、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子などが挙げられる。アルケン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼンまたはナフタレン等が挙げられる。アルケン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセンまたはデセン等が挙げられる。アルキン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、アセチレン、フェニルアセチレンまたはジフェニルアセチレン等が挙げられる。アミン

配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジプロピルアニリン、ジフェニルメチルアミン、トリフェニルアミン、ピリジンまたはキノリン等が挙げられる。イミン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノンイミンまたはメチルエチルケトンイミン等が挙げられる。アミド基としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基、ジオクチルアミド基、ジデシルアミド基、ジドデシルアミド基、ビス(トリメチルシリル)アミド基、ジフェニルアミド基、N-メチルアニリドまたはアニリド基等が挙げられる。イミド基としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノニミド等が挙げられる。ニトリル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、アセトニトリルまたはベンゾニトリル等が挙げられる。イソニトリル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、メーチルイソニトリルまたはフェニルイソニトリル等が挙げられる。ホスフィン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンまたはトリブチルホスフィン等が挙げられる。ホスファイト配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスファイト、トリトリルホスファイト、トリブチルホスファイトまたはトリエチルホスファイト等が挙げられる。ホスフィンオキシド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリブチルホスフィンオキシドまたはトリフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。エーテル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン等が挙げられる。スルフィド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、エチルスルフィドまたはブチルスルフィド等が挙げられる。スルホン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホンまたはジブチルスルホン等が挙げられる。スルホキシド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホキシドまたはジブチルスルホキシド等が挙げられる。

【0018】上記一般式(1)で示される遷移金属錯体の具体的な例としては特に限定されるものではないが、Mがクロムの場合、Rが炭素数1~10を持つアルキル基としては1, 3, 5-トリス(ジメチルアミノ)ベンゼンクロムトリカルボニル(0)、1, 3, 5-トリス(ジメチルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)ビス(ベンゾフェノニル) (11)、1, 3, 5-トリス(ジメチルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド) (ベンゾフェノ

[illegible]

【0019】Rが炭素数1~10を持つアルケニル基として1, 3, 5-トリス(ジエチルアミノ)ベンゼンクロムカルボニル(0)、1, 3, 5-トリス(ジエチルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)(エチレン)カルボニル(0)、1, 3, 5-トリス(ジエチルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)ビス(ベンゾフェノノイミド)(II)、1, 3, 5-トリス(ジエチルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)(ベンゾフェノノイミド)ジメチルアミド(II)1, 3, 5-

トリリス (ジエチルアミノ) ベンゼンクロムトリリス (ジメチルアמיד) (I11)、1, 3, 5-トリリス (ジエチルアミノ) ベンゼンクロム (ヒドリド) (ベンゾフェノンイミド) トリフェニルフォスフィン (I)、1, 3, 5-トリリス (ジエチルアミノ) ベンゼンクロム (ベンゾフェノンイミド) ビス (エチルスルフィド) (0)、1, 3, 5-トリリス (ジエチルアミノ) ベンゼンクロムトリリス (エチルスルフィド) (0)、1, 3, 5-トリリス (ジエチルアミノ) ベンゼンクロム (ベンゾフェノンイミド) (エチルスルフィド) トリフェニルフォスフィン (I)、1, 3, 5-トリリス (ジエチルアミノ) ベンゼンクロムトリリス (ベンゾフェノンイミド) (I11)、1, 3, 5-トリリス (ジエチルアミノ) ベンゼンクロムトリリス (トリフェニルフォスフィン) (0)、1, 3, 5-トリリス (ジエチルアミノ) ベンゼンクロムトリクロライド (I11)、1, 3, 5-トリリス (ジ-2-プロペニルアミノ) ベンゼンクロムトリカルボニル (0)、1, 3, 5-トリリス (ジ-2-プロペニルアミノ) ベンゼンクロム (ヒドリド) (エチレン) カルボニル (0)、1, 3, 5-トリリス (ジ-2-プロペニルアミノ) ベンゼンクロム (ヒドリド) ビス (ベンゾフェノンイミド) (I11)、1, 3, 5-トリリス (ジ-2-プロペニルアミノ) ベンゼンクロム (ヒドリド) (ベンゾフェノンイミド) トリフェニルフォスフィン (I)、1, 3, 5-トリリス (ジ-2-プロペニルアミノ) ベンゼンクロム (ヒドリド) (ベンゾフェノンイミド) トリフェニルフォスフィン (I)、1, 3, 5-トリリス (ジ-2-プロペニルアミノ) ベンゼンクロム (ヒドリド) (ベンゾフェノンイミド) トリフェニルフォスフィン (I)、1, 3, 5-トリリス (ジ-2-プロペニルアミノ) ベンゼンクロムトリリス (ベンゾフェノンイミド) (I11)、1, 3, 5-トリリス (ジ-2-プロペニルアミノ) ベンゼンクロムトリリス (ベンゾフェノンイミド) (I11)、1, 3, 5-トリリス (ジ-2-プロペニルアミノ) ベンゼンクロムトリリス (トリフェニルフォスフィン) (0)、1, 3, 5-トリリス (ジ-2-プロペニルアミノ) ベンゼンクロムトリクロライド (I11) などが見られる。

【0020】Rが炭素数1〜10を持つアルキニル基としては、1, 3, 5-トリス(ジエチルアミノ)ベンゼンクロムトリカルボニル(0)、1, 3, 5-トリス(ジエチルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)(エチレン)カルボニル(0)、1, 3, 5-トリス(ジエチルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)ビス(ベンゾフェノンイミド)(11)、1, 3, 5-トリス(ジ

ジエチルアミノ)ペンゼンクロムA(ヒドリド)(ベンゾ
 フェノイミド)ジメチルアミド(Ⅰ), 1, 3, 5-
 トリス(ジエチルアミノ)ペンゼンクロムトリス
 (ジメチルアミド)(ⅠⅠ), 1, 3, 5-トリリス
 (ジエチルアミノ)ペンゼンクロム(ヒドリド)(ベン
 ゴフェノイミド)トリフェニルフォスフィン
 (Ⅰ), 1, 3, 5-トリリス(ジエチルアミノ)ペン
 ゴクロム(ベンゾフェノイミド)ビス(エチルスル
 フィド)(0), 1, 3, 5-トリリス(ジエチルアミ
 ノ)ペンゼンクロムトリス(エチルスルフィド)
 (0), 1, 3, 5-トリリス(ジエチルアミノ)ペン
 ゴクロム(ベンゾフェノイミド)(エチルスル
 フィド)トリフェニルフォスフィン(Ⅰ), 1, 3, 5-
 トリス(ジエチルアミノ)ペンゼンクロムトリス(ベン
 ゴフェノイミド)(ⅠⅠ), 1, 3, 5-トリリス
 (ジエチルアミノ)ペンゼンクロムトリス(トリ
 フェニルフォスフィン)(0), 1, 3, 5-トリリス(ジ
 エチルアミノ)ペンゼンクロムトリクロライド(ⅠⅠ
 Ⅰ), 1, 3, 5-トリリス(ジ-2-プロピルアミ
 ノ)ペンゼンクロムトリカルボニル(0), 1, 3, 5-
 トリス(ジ-2-プロピルアミノ)ペンゼンクロム
 (ヒドリド)(エチレン)カルボニル(0), 1, 3, 5-
 トリス(ジ-2-プロピルアミノ)ペンゼンクロ
 ム(ヒドリド)ビス(ベンゾフェノイミド)(Ⅰ
 Ⅰ), 1, 3, 5-トリリス(ジ-2-プロピルアミ
 ノ)ペンゼンクロム(ヒドリド)(ベンゾフェノイ
 ミド)ジメチルアミド(ⅠⅠ), 1, 3, 5-トリリス(ジ
 -2-プロピルアミノ)ペンゼンクロムトリス(ジ
 メチルアミド)(ⅠⅠⅠ), 1, 3, 5-トリリス(ジ-2-
 プロピルアミノ)ペンゼンクロム(ヒドリド)(ベン
 ゴフェノイミド)トリフェニルフォスフィン
 (Ⅰ), 1, 3, 5-トリリス(ジ-2-プロピルアミ
 ノ)ペンクロム(ベンゾフェノイミド)ビス
 (エチルスルフィド)(0), 1, 3, 5-トリリス(ジ-2-
 プロピルアミノ)ペンゼンクロムトリス(エチルス
 ルフィド)(0), 1, 3, 5-トリリス(ジ-2-プロ
 ピルアミノ)ペンゼンクロム(ベンゾフェノイミ
 ド)(エチルスルフィド)トリフェニルフォスフィン
 (Ⅰ), 1, 3, 5-トリリス(ジ-2-プロピルアミ
 ノ)ペンゼンクロムトリス(ベンゾフェノイミド)
 (ⅠⅠⅠ), 1, 3, 5-トリリス(ジ-2-プロピル
 アミノ)ペンゼンクロムトリス(トリフェニル
 フォスフィン)(0), 1, 3, 5-トリリス(ジ-2-プロ
 ピルアミノ)ペンゼンクロムトリクロライド(ⅠⅠⅠ)

【0021】Rがハロゲン原子としては、1, 3, 5-トリリス(ジクロロアミノ)ベンゼンクロムトリカルボニル(0)、1, 3, 5-トリリス(ジクロロアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)(エチレン)カルボニル(0)、1, 3, 5-トリリス(ジクロロアミノ)ベンゼンクロム

(ヒドリド)ビス(ベンゾフェノニンミド) (I1)、1, 3, 5-トリリス(ジクロロアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド) (ベンゾフェノニンミド) ジメチルクロム (I1)、1, 3, 5-トリリス(ジクロロアミノ)ベンゼンクロムトリリス(ジメチルアミド) (I11)、1, 3, 5-トリリス(ジクロロアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド) (ベンゾフェノニンミド) トリフェニルフォスフィン (I)、1, 3, 5-トリリス(ジクロロアミノ)ベンゼンクロム(ベンゾフェノニンミド) ビス(エチルスルフィド) (0)、1, 3, 5-トリリス(ジクロロアミノ)ベンゼンクロムトリリス(エチルスルフィド) (0)、1, 3, 5-トリリス(ジクロロアミノ)ベンゼンクロム(ベンゾフェノニンミド) (エチルスルフィド) トリフェニルフォスフィン (I)、1, 3, 5-トリリス(ジクロロミノ)ベンゼンクロムトリリス(ベンゾフェノニンミド) (I11)、1, 3, 5-トリリス(ジクロロアミノ)ベンゼンクロムトリリス(トリフェニルフォスフィン) (0)、1, 3, 5-トリリス(ジクロロアミノ)ベンゼンクロムトリクロライド (I11)、1, 3, 5-トリリス(ジプロモアミノ)ベンゼンクロムトリリス(トリフェニルカルボニル) (0)、1, 3, 5-トリリス(ジプロモアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド) (エチレン) カルボニル (0)、1, 3, 5-トリリス(ジプロモアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド) ビス(ベンゾフェノニンミド) (I1)、1, 3, 5-トリリス(ジプロモアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド) (ベンゾフェノニンミド) ジメチルクロム (I1)、1, 3, 5-トリリス(ジプロモアミノ)ベンゼンクロムトリリス(ジメチルアミド) (I11)、1, 3, 5-トリリス(ジプロモアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド) (ベンゾフェノニンミド) トリフェニルフォスフィン (I)、1, 3, 5-トリリス(ジプロモアミノ)ベンゼンクロム(ベンゾフェノニンミド) ビス(エチルスルフィド) (0)、1, 3, 5-トリリス(ジプロモアミノ)ベンゼンクロムトリリス(エチルスルフィド) (0)、1, 3, 5-トリリス(ジプロモアミノ)ベンゼンクロム(ベンゾフェノニンミド) (I11)、1, 3, 5-トリリス(ジプロモアミノ)ベンゼンクロムトリリス(トリフェニルフォスフィン) (0)、1, 3, 5-トリリス(ジプロモアミノ)ベンゼンクロムトリクロライド (I11) などが得られる。

【0022】Rが炭素数6〜10を持つアリール基としては、1, 3, 5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼンクロムトリカルボニル(0)、1, 3, 5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)(エチレン)カルボニル(0)、1, 3, 5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)ビス(ペンタフエノイミド)(11)、1, 3, 5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)ビス(ペンタフエノイミド)(12)が好ましい。

ニルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)(ベンゾフェ
ノニミド)ジメチルアミド(III)、1, 3, 5-トリ
リス(ジフェニルアミノ)ベンゼンクロムトリス(ジメ
チルアミド)(III)、1, 3, 5-トリリス(ジフェ
ニルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)(ベンゾフェ
ノニミド)トリフェニルフォスフィン(I)、1, 3,
3, 5-トリリス(ジフェニルアミノ)ベンゼンクロム
(ベンゾフェノニミド)ビス(エチルスルフィド)
(0)、1, 3, 5-トリリス(ジフェニルアミノ)ベン
ゼンクロムトリス(エチルスルフィド)(0)、1,
3, 5-トリリス(ジフェニルアミノ)ベンゼンクロム
(ベンゾフェノニミド)(エチルスルフィド)トリフ
ェニルフォスフィン(I)、1, 3, 5-トリリス(ジフ
ェニルアミノ)ベンゼンクロムトリス(ベンゾフェノ
ニミド)(III)、1, 3, 5-トリリス(ジフェニル
アミノ)ベンゼンクロムトリス(トリフェニルフォスフ
イン)(0)、1, 3, 5-トリリス(ジフェニルアミ
ノ)ベンゼンクロムトリクロライド(III)、1,
3, 5-トリリス(ジ-4-トリルアミノ)ベンゼンクロ
ムトリカルボニル(0)、1, 3, 5-トリリス(ジ-4-
トリルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)(エチレ
ン)カルボニル(0)、1, 3, 5-トリリス(ジ-4-
トリルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)ビス(ベン
ゾフェノニミド)(II)、1, 3, 5-トリリス(ジ-
4-トリルアミノ)ベンゼンクロム(ヒドリド)(ベン
ゾフェノニミド)ジメチルアミド(II)、1,
3, 5-トリリス(ジ-4-トリルアミノ)ベンゼンクロ
ムトリス(ジメチルアミド)(III)、1, 3, 5-トリ
リス(ジ-4-トリルアミノ)ベンゼンクロム(ヒド
リド)(ベンゾフェノニミド)トリフェニルフォスフ
イン(I)、1, 3, 5-トリリス(ジ-4-トリルアミ
ノ)ベンゼンクロム(ベンゾフェノニミド)ビス(エ
チルスルフィド)(0)、1, 3, 5-トリリス(ジ-4-
トリルアミノ)ベンゼンクロムトリス(エチルスル
フィド)(0)、1, 3, 5-トリリス(ジ-4-トリルア
ミノ)ベンゼンクロム(ベンゾフェノニミド)(エチ
ルスルフィド)トリフェニルフォスフィン(I)、1,
3, 5-トリリス(ジ-4-トリルアミノ)ベンゼンクロ
ムトリス(ベンゾフェノニミド)(III)、1,
3, 5-トリリス(ジ-4-トリルアミノ)ベンゼンクロ
ムトリス(トリフェニルフォスフィン)(0)、1,
3, 5-トリリス(ジ-4-トリルアミノ)ベンゼンクロ
ムトリクロライド(III)などが挙げられる。

【0023】またRが互いに連結し、環を形成する場合
としては1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロムトリ
カルボニル(0)、1, 3, 5-トリビロリジノベン
ゼンクロム(ヒドリド)(エチレン)カルボニル
(0)、1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロム
(ヒドリド)ビス(ベンゾフェノニミド)(II)、
1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロム(ヒドリ

ド)(ベンゾフェノニミド)ジメチルアミド(I
I)、1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロムトリ
ス(ジメチルアミド)(III)、1, 3, 5-トリビ
ロリジノベンゼンクロム(ヒドリド)(ベンゾフェノ
ニミド)トリフェニルフォスフィン(I)、1, 3, 5-
トリビロリジノベンゼンクロム(ベンゾフェノニミ
ド)ビス(エチルスルフィド)(0)、1, 3, 5-トリ
ビロリジノベンゼンクロムトリス(エチルスルフィ
ド)(0)、1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロ
ム(ベンゾフェノニミド)(エチルスルフィド)トリ
フェニルフォスフィン(I)、1, 3, 5-トリビロリ
ジノベンゼンクロムトリス(ベンゾフェノニミド)
(III)、1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロ
ムトリス(トリフェニルフォスフィン)(0)、1,
3, 5-トリビロリジノベンゼンクロムトリクロライ
ド(III)、1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロ
ムトリカルボニル(0)、1, 3, 5-トリビロリジ
ノベンゼンクロム(ヒドリド)(エチレン)カルボニ
ル(0)、1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロム
(ヒドリド)ビス(ベンゾフェノニミド)(II)、
1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロム(ヒド
リド)(ベンゾフェノニミド)ジメチルアミド(I
I)、1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロムトリ
ス(ジメチルアミド)(III)、1, 3, 5-トリビ
ロリジノベンゼンクロム(ヒドリド)(ベンゾフェノ
ニミド)トリフェニルフォスフィン(I)、1, 3, 5-
トリビロリジノベンゼンクロム(ベンゾフェノニミ
ド)ビス(エチルスルフィド)(0)、1, 3, 5-トリ
ビロリジノベンゼンクロムトリス(エチルスルフィ
ド)(0)、1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロ
ム(ベンゾフェノニミド)(エチルスルフィド)トリ
フェニルフォスフィン(I)、1, 3, 5-トリビロリ
ジノベンゼンクロムトリス(ベンゾフェノニミド)
(III)、1, 3, 5-トリビロリジノベンゼンクロ
ムトリス(トリフェニルフォスフィン)(0)、1,
3, 5-トリビロリジノベンゼンクロムトリクロライ
ド(III)などが挙げられる。

【0024】アミノ基で置換されたベンゼン環からなる
配位子と遷移金属化合物を反応させ、遷移金属錯体形
成させる際の遷移金属化合物としては特に限定されな
いが、遷移金属Mがクロムの場合は、例えば、クロムヘキ
サルボニル(0)、クロムトリクロライド(II
I)、クロムジクロライド(II)、トリス(テトラヒ
ドロフラン)ベンゼンクロムトリカルボニル(0)、ト
リス(テトラヒドロフラン)クロム(ヒドリド)(エチ
レン)カルボニル(0)、トリス(テトラヒドロフ
ラン)クロム(ヒドリド)ビス(ベンゾフェノニミド)
(II)、トリス(テトラヒドロフラン)クロム(ヒド
リド)(ベンゾフェノニミド)ジメチルアミド(I
I)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリス(ジ

メチルアミド) (I I I), トリス (テトラヒドロフラン) クロム (ヒドリド) (ベンゾフェノンイミド) トリフェニルフォスフィン (I), トリス (テトラヒドロフラン) クロム (ベンゾフェノンイミド) ビス (エチルサルフィド) (O), トリス (テトラヒドロフラン) クロム トリス (エチルサルフィド) (O), トリス (テトラヒドロフラン) クロム (ベンゾフェノンイミド) (エチルサルフィド) トリフェニルフォスフィン (I), トリス (テトラヒドロフラン) クロム トリス (ベンゾフェノンイミド) (I I I), トリス (テトラヒドロフラン) クロム トリス (トリフェニルフォスフィン) (O), トリス (テトラヒドロフラン) クロム トリクロライド (I I I), トリス (トリエチルフォスフィン) ベンゼンクロム トリカルボニル (O), トリス (トリエチルフォスフィン) クロム (ヒドリド) (エチレン) カルボニル (O), トリス (トリエチルフォスフィン) クロム (ヒドリド) ビス (ベンゾフェノンイミド) (I), トリス (トリエチルフォスフィン) クロム (ヒドリド) (ベンゾフェノンイミド) ジメチルアミド (I I I), トリス (トリエチルフォスフィン) クロム トリス (ジメチルアミド) (I I I), トリス (トリエチルフォスフィン) クロム (ヒドリド) (ベンゾフェノンイミド) トリフェニルフォスフィン (I), トリス (トリエチルフォスフィン) クロム (ベンゾフェノンイミド) ビス (エチルサルフィド) (O), トリス (トリエチルフォスフィン) クロム トリス (エチルサルフィド) (O), トリス (トリエチルフォスフィン) クロム (ベンゾフェノンイミド) (エチルサルフィド) トリフェニルフォスフィン (I), トリス (トリエチルフォスフィン) クロム トリス (ベンゾフェノンイミド) (I I I), トリス (トリエチルフォスフィン) クロム トリス (トリフェニルフォスフィン) (O), トリス (トリエチルフォスフィン) クロム トリクロライド (I I I) などが挙げられる。

【0025】アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子と遷移金属化合物を反応させ、遷移金属錯体を形成させる際に用いられる溶媒としては特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四酸化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。これらのうち取り扱い易さの点から、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エーテル類がより好ましい。さらに好ましくは、デカリン、トリメチルベンゼン、ジメトキシエタン及びトルエンが用いられる。また、上記溶媒はそれぞれ単独で使いし得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0026】また、錯体形成反応は、 -80°C から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。反応溶媒の沸点以上の温度で錯形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反応時間は特に制限されず、通常 1分～120時間、好ましくは 5分～72時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0027】アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子が配位した遷移金属錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ別により反応溶媒から分離できる。さらに必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥してエチレンの三量体触媒の構成成分の一つである遷移金属錯体が合成される。なお、沈殿しない場合は、溶媒留去、貧溶媒の添加あるいは冷却処理等により沈殿させることができる。

【0028】本発明において、アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子が配位した遷移金属錯体のうち、その配位子が facial に配位した遷移金属錯体を用いることが好ましい。配位子が facial に配位した遷移金属錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生が抑えられる等の効果が認められる。ここで、配位子が facial に配位した錯体とは、配位子により 3つの配位座が占有された 6配位八面体型錯体の異性体の一つである【化学辞書 有機金属化学—基礎と応用—、143頁(裳華房)】。即ち、配位子により 3つの配位座が占有された 6配位八面体型錯体において、配位子が、3つの配位座が互いにシス位になるような配置で配位していることを意味する。

【0029】本発明において使用されるアルキル金属化合物は特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式 (3)



(式中、 p は $0 < p \leq 3$ であり、 q は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は $1\sim 3$ である。 M' はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ホロンまたはアルミニウムを表し、 R は炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基からなる群より選ばれる 1種以上を表し、 X は水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる 1種以上を表す。) で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0030】上記一般式 (3) において、炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基は特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基またはフノキシ基等が挙げられる。アリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が

挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

【0031】なお、上記一般式(3)において、MがAlで、pとqがそれぞれ1、5のとき、 $AlR_{1.6}X_{1.6}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣例的に $Al_5R_3X_5$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0032】上記一般式(3)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドライド、ジイソブチルアルミニウムヒドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0033】これらのうち入手の容易さ及び活性の面から、アルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るものならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0034】アルキル金属化合物の使用量は、遷移金属錯体1モルに対して0.1~10000当量であり、好ましくは3~3000当量、より好ましくは5~2000当量である。

【0035】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、三級芳香族アミン化合物及び/または窒素含有複素環式化合物を加えても良い。三級芳香族アミン化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、N-Nジメチルアニリン、N-Nジエチルアニリン、N-Nジイソプロピルアニリン、N-Nジベンジルアニリン、ジフェニルメチルアミン、トリフェニルアミン、トリス(p-メチルフェニル)アミン、トリス(m-メチルフェニル)アミン、トリス(o-メチルフェニル)ア

ミン、N-Nジメチル-o-トルイジン、N-Nジメチル-m-トルイジン、N-Nジメチル-p-トルイジン、N,N,2,3-テトラメチルアニリン、N,N,2,4-テトラメチルアニリン、N,N,2,5-テトラメチルアニリン、N,N,2,6-テトラメチルアニリン、N,N,3,4-テトラメチルアニリン、N,N,3,5-テトラメチルアニリン、N,N-2,3,4-ペンタメチルアニリン、N,N-2,3,5-ペンタメチルアニリン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリン、N,N-3,4,5-ペンタメチルアニリン、N,N-2,3,4,5-ヘキサメチルアニリン、N-Nジメチル-2-エチルアニリン、N,N-ジメチル-3-エチルアニリン、N,N-ジメチル-4-エチルアニリン、N,N-ジメチル-6-エチル-o-トルイジン、N-Nジメチル-2-イソプロピルアニリン、N,N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N,N-ジメチル-2-t-ブチルアニリン、N,N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N,N-ジメチル-2,6-ジエチルアニリン、N,N-ジメチル-6-イソプロピル-o-トルイジン、N,N-ジメチル-2-フルオロアニリン、N,N-ジメチル-3-フルオロアニリン、N,N-ジメチル-4-フルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,3-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,4-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,5-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,6-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-3,4-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-3,5-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,3,4-トリフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,3,5-トリフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,4,6-トリフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,3,4,5-テトラフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,3,5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、N,N-ジメチル-2-クロロアニリン、N,N-ジメチル-3-クロロアニリン、N,N-ジメチル-4-クロロアニリン、N,N-ジメチル-2-プロモアニリン、N,N-ジメチル-3-プロモアニリン、N,N-ジメチル-4-プロモアニリン、N,N-ジメチル-o-アニシジン、N,N-ジメチル-m-アニシジン、N,N-ジメチル-p-アニシジン、N,N-ジメチル-o-フェネチジン、N,N-ジメチル-m-フェネチジン、N,N-ジメチル-p-フェネチジン、N,N-ジメチル-1-アミノナフタレン、N,N-ジメチル-2-アミノナフタレン、N,N-ジメチル-1-アミノフルオレン、N,N-ジメチル-2-アミノフルオレン、N,N-ジメチル-3-アミノフルオレン、N,N-ジメチル-4-アミノフルオレン、N,N-ジメチル-5-アミノインデン、N,N-ジメチル-

2-アミノビフェニル、N、N-ジメチル-4-アミノビフェニル、N、N-ジメチル-p-トリメチルシリルアニリン等が挙げられる。

【0036】また、窒素含有複素環式化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、ビリジン、2-メチルビリジン、3-メチルビリジン、4-メチルビリジン、2,3-ジメチルビリジン、2,4-ジメチルビリジン、2,5-ジメチルビリジン、2,6-ジメチルビリジン、2,3,4-トリメチルビリジン、2,3,5-トリメチルビリジン、2,4,6-トリメチルビリジン、2-エチルビリジン、3-エチルビリジン、4-エチルビリジン、2-イソプロピルビリジン、4-イソプロピルビリジン、2-tert-ブチルビリジン、4-tert-ブチルビリジン、2,6-ジエチルビリジン、2,6-ジ-n-プロピルビリジン、2,6-ジ-1-プロピルビリジン、2,6-ジフェニルビリジン、2,6-ジ-tert-ブチルビリジン、2-メチル-6-エチルビリジン、2-メチル-6-イソプロピルビリジン、2-フルオロビリジン、3-フルオロビリジン、4-フルオロビリジン、2,3-ジフルオロビリジン、2,4-ジフルオロビリジン、2,5-ジフルオロビリジン、2,6-ジフルオロビリジン、2,3,4-トリフルオロビリジン、2,3,5-トリフルオロビリジン、2,4,6-トリフルオロビリジン、ペンタフルオロビリジン、2-クロロビリジン、3-クロロビリジン、4-クロロビリジン、2-プロモビリジン、3-プロモビリジン、4-プロモビリジン、2-メトキシビリジン、3-メトキシビリジン、4-メトキシビリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、アシリジン等が挙げられる。

【0037】これらのうち触媒活性の面から、三級芳香族アミン化合物が好ましく用いられ、より好ましくはN、N-ジメチルアニリン、ジフェニルメチルアミン及びトリフェニルメチルアミンが用いられる。また、上記三級芳香族アミン化合物及び/または窒素含有複素環式化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0038】また、この上記三級芳香族アミン化合物及び/または窒素含有複素環式化合物の使用量は、遷移金属錯体1モルに対して0.01~10000当量が好ましく、より好ましくは0.1~1000当量である。

【0039】本発明のアミン基で置換されたベンゼン環からなる配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物からなるエチレンの三量化触媒は、前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物を原料に、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されない。

【0040】この触媒を調製する際の遷移金属錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒1リットルあたり

0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時の遷移金属錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0041】また、前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物を接触させる際の温度は-100~250℃、好ましくは0~200℃である。接触時間は特に制限されず、1分~24時間、好ましくは2分~2時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0042】本発明のエチレンの三量化反応は、前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物からなる触媒とエチレンを接触させることにより行うことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応の原料であるエチレンの存在下、遷移金属錯体及びアルキル金属化合物を接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法、または遷移金属錯体とアルキル金属化合物を前もって接触させた後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法が採られる。具体的には、前者の場合は、

(1) 遷移金属錯体、アルキル金属化合物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2) アルキル金属化合物を含む溶液に遷移金属錯体及びエチレンを導入する、(3) 遷移金属錯体を含む溶液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、という方法によりエチレンの三量化反応を行うことができる。また、後者の場合は、(1) 遷移金属錯体を含む溶液にアルキル金属化合物を導入した後、エチレンと接触させる、(2) アルキル金属化合物を含む溶液に遷移金属錯体を導入した後、エチレンと接触させる、という方法によりエチレンの三量化反応を行うことができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限されない。また、三級芳香族アミン化合物及び/または窒素含有複素環式化合物を用いる場合、遷移金属錯体、アルキル金属化合物及びエチレンと三級芳香族アミン化合物及び/または窒素含有複素

環式化合物をどの段階で接触させても良い。

【0043】本発明においては、必要に応じて、アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物からなる触媒に光を照射し、エチレンの三量化反応を行ってもよい。光の照射により触媒活性が大幅に向上する等の効果が認められる。

【0044】この際、使用される光は特に限定されるものではないが、例えば、紫外光、可視光、赤外光が挙げられ、発光波長としては、0.2～2000nmの光が好ましく、より好ましくは200～700nmの光が用いられる。また、光の強度は特に制限されない。

【0045】光の光源としては、太陽光または人工光源のいずれを用いても良いが、太陽光は強度が小さく、天候の影響を受け、夜間の使用ができないことから、人工光源が望ましい。人工光源としては特に限定されるものではないが、例えば、重水素ランプ、キセノンランプ、タンガスランプ、自然光、ハロゲンランプ、低圧水銀ランプ、ホロカソードランプ、金属蒸気放電管、メタルハライドランプ、高圧ナトリウムランプ、トリウムランプ、水銀-トリウムランプ、水銀-鉛ランプ、H型放電管、キセノン-水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、フラッシュランプ等が挙げられる。

【0046】光の照射時期は特に制限されるものではないが、遷移金属錯体とアルキル金属化合物に照射してもよいし、またエチレンの三量化反応系に直接照射してもよい。具体的には、前者の場合は、(1)遷移金属錯体を含む溶液に光を照射して、その後アルキル金属化合物を導入して、さらにエチレンと接触させてエチレンの三量化反応を行う、(2)遷移金属錯体とアルキル金属化合物を含む溶液に光を照射して、その後エチレンと接触させてエチレンの三量化反応を行う、という方法により光を照射することができる。また、後者の場合は、

(1)遷移金属錯体とアルキル金属化合物の存在下で、光を照射しながらエチレンの三量化反応を行う、(2)遷移金属錯体とアルキル金属化合物を含む溶液に光を照射して、次いでエチレンを接触させて、光を照射しながらエチレンの三量化反応を行う、(3)光を照射した遷移金属錯体にアルキル金属化合物を導入して、その後光を照射しながらエチレンの三量化反応を行う、(4)光を照射しながら遷移金属錯体、アルキル金属化合物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入してエチレンの三量化反応を行う、(5)遷移金属錯体を含む溶液に光を照射して、その光を照射した遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、という方法により光を照射することができる。なお、光の照射時間は特に制限されない。

【0047】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、-100～250℃であるが、好ましくは0～200℃である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であ

れば特に制限されないが、通常、絶対圧で0.01～3000kg/cm²であり、好ましくは0.1～300kg/cm²である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレンの三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0048】本反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させることができる。失活した遷移金属錯体は、公知の脱灰処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去できる。生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンを蒸留分離する際の残渣として分離除去することができる。

【0049】

【実施例】以下に、本発明を、実施例を用いてさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0050】IR測定：IRは、島津製作所製 赤外分光光度計 (FTIR-8100) を用いて、メジウム法で測定した。

【0051】ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液に含まれる炭素数4～8の生成物の定量は、GLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度280℃、検出器温度280℃に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を1.0μl注入した後、カラムの温度を40℃から250℃まで昇温することにより行った。

【0052】また、炭素数10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途用意したGLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度300℃、検出器温度300℃に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を1.5μl注入した後、カラムの温度を50℃から300℃まで昇温することにより行った。

【0053】気体中に含まれる生成物は、クロムバック製 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ のカラムを装着した島津製作所製ガスクロマトグラフ (GC-9A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアスを用い、インジェクション温度 200°C 、検出器温度 200°C 及びカラム温度 120°C に設定し、絶対検量法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を 0.2 ml 注入することにより行った。

【0054】参考例1

内容積 100 ml のシュレンク管に、1, 3, 5-トリリス (ジフェニルアミノ) ベンゼン 348 mg 、クロムヘキサカルボニル 143 mg 、ジメトキシエタン 30 ml を加え、窒素雰囲気下で 72 時間攪拌しながら加熱還流した。得られた反応溶液の溶液を留去し、結晶として、1, 3, 5-トリリス (ジフェニルアミノ) ベンゼンクロムトリカルボニル (0) (以下、錯体Aと称する。)を得た。この錯体のIR分析を行った結果、CO吸収に基づく2本のピークが 1960 cm^{-1} と 1884 cm^{-1} に認められ、1, 3, 5-トリリス (ジフェニルアミノ) ベンゼンがクロムに facial に配位していることを示した。

【0055】実施例1

温度計及び攪拌装置を備えた内容積 150 ml のガラス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを 5.7 mg 、 0.247 mol/l のトリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液 3.9 ml 及び乾燥したトルエン 80 ml を入れ、混合攪拌した。

【0056】反応容器を 80°C に加熱し、攪拌速度を 1100 rpm に調整後、反応容器にエチレンを導入して、さらにウシオ電気製 超高压水銀ランプ (500 W) を用い、外部から光を照射して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力が 5 kg/cm^2 となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で 30 分反応を行なった。 30 分後、反応容器中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0057】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾燥、減圧下で乾燥 (1 mmHg , 100°C) してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0058】実施例2

三量化触媒の成分としてジメチルアニリンを更に加えたこと以外、実施例1と同様にして反応を行った。結果を表1に示す。

【0059】比較例1

温度計及び攪拌装置を備えた内容積 150 ml のガラス製耐圧反応容器に、 0.017 mol/l のクロムトリリス (2-エチルヘキサノエート) (以下、錯体Bと称する。) / シクロヘキサノール溶液 0.96 ml 、 0.159 mol/l のトリエチルアルミニウム / シクロヘキサノール溶液 3.0 ml 、 0.134 mol/l の2, 5-ジメチルピロール / シクロヘキサノール溶液 0.36 ml 、 0.040 mol/l の塩化ゲルマニウム / シクロヘキサノール溶液 1.26 ml 及び乾燥したシクロヘキサノール 80 ml を入れ、混合攪拌した。

【0060】反応容器を 80°C に加熱し、攪拌速度を 1200 rpm に調整後、反応容器にエチレンを導入して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力が 5 kg/cm^2 となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で 30 分反応を行なった。 30 分後、反応容器中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0061】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾燥、減圧下で乾燥 (1 mmHg , 100°C) してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

試料	実施例 1	実施例 2	比較例
Cr 触媒	触媒 A	触媒 A	触媒 B
アルキル金属化合物	4.0	4.0	16.0
アミン	1-Bu ₃ Al	1-Bu ₃ Al	Et ₃ Al
その他	480	480	480
溶媒	トルエン	トルエン	2,5-DMP
反応温度	80	80	48
反応圧力	5	5	5
反応時間	30	30	30
オリゴマー中の 1-ヘキセン置換率	98.5	99.6	99.0
触媒活性 g-1-M ₂ /g-Cr-h	571	601	5756
オリゴマー wt%	99.5	99.6	99.0
触媒 (PE) wt%	0.5	0.4	1.0
オリゴマー中の生成物分布			
C4	0.9	0.3	0.3
C6	98.5	99.2	89.6
C8	0.2	0.3	0.2
C10	0.4	0.2	7.8
C12+	0.0	0.0	2.1
C6 触媒	100.0	100.0	90.6

(注) C4:ブテン、C6:ヘキセン、C8:オクテン、C10:デセン、C12+:ドデセン以上の高級オレフィン、
PE:ポリエチレン、C6触媒:1-ヘキセン/ヘキセン置換体の合計×100
1-Bu₃Al:トリイソブチルアルミニウム、Et₃Al:トリエチルアルミニウム、

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、アミノ基で置換されたベンゼン環からなる配位子が配位した遷移金属錯体、アルキル金属化合物からなるエチレンの三量化触媒は、安

定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いるとエチレンから高選択的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C069 AA02 AA08 BA21A BA21B
 BA27A BA27B BA48A BC04A
 BC10A BC15A BC16A BC16B
 BC35A BC38A BC49A BC53A
 BC57A BC58B BC61A BC65A
 BC69A BD01A BD11A BE01A
 BE06A BE07A BE14A BE18A
 BE22A BE26A BE29A BE37A
 BE37B BE41A BE42A BE42B
 BE45A BE47A BE48A CB47
 DA02 FA01 FB08
 4H006 AA02 AC21 BA02 BA06 BA07
 BA08 BA09 BA10 BA12 BA14
 BA16 BA19 BA20 BA21 BA23
 BA24 BA31 BA32 BA46 BA51
 BA95
 4H039 CA29 CF10 CL19
 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
 AC09A AC19A AC27A AC31A
 AC38A AC41A AC42A AC44A
 AC45A AC46A AC47A AC48A
 AC49A BA00A BA01B BB00A
 BB00B BB01B BC01B BC04B
 BC05B BC06B BC09B BC12B
 BC14B BC15B BC16B BC17B
 BC19B BC24B BC27B CB64C
 CB72C CB74C CB75C CB77C
 EB02 EC01 FA10 GA01